

Manjang Cave of Twinrock Composition obtained by Fundamental Parameter Method in X-Ray Fluorescence Spectrometry

Fundamental Parameter 法에 의한 萬丈窟 熔岩 石柱의
螢光X線分析

澤 勳

(大阪經濟法科大學 精報科學센터)

SAWA, ISAO
(OSAKA UNIVERSITY of
Economic and Law)

ABSTRACT

Cheju Island, which was formed by volcanic activity, is an oval in its shape with the major axis of 80km and the minor axis of 40km. The island holds in its heart Mt. Hanla rising 1,950m above the sea.

Petrological study of this volcanic island has been made actively by Sang-Man Lee, Chong-Kwan Won and Moon-Won Lee.

The chronological measurements of the island by Chong-Kwan Won and Moon-Won Lee showed that it is composed of Sanbansan trachytes and Backlokdam trachytes(25,000 year ago). These reports are based on the chemical analysis and the radiometric chronological measurements on the ground. However, there has been no reports about the inside of caves.

We made an (composition) analysis of the inside of Manjang Cave by the fundamental parameter method in X-ray fluorescence spectrometry.

The fundamental parameter method in X-ray fluorescence spectrometry is nondestructive analysis, and it enables us to make the values processed by a computer.

The results obtained by this methods are as follows :

SiO₂ (49%), Al₂ O₃ (17%), Fe₂ O₃ (13%), CaO(8.1%), MgO(5.5%), Na₂ O(3.6%), TiO₂ (2.1%), K₂ O(0.86%), P₂ O₅ (0.28%), and MnO(0.20%), respectively.

The data obtained by the fundamental parameter method in X-ray fluorescence was compared with the data provided by Chong-Kwan Won and Moon-Won Lee. Our measurement was made by K-Ar-method in cooperation with T.ITAYA. The samples are of 30,000~420,000 year ago.

The composition of the values of our underground analysis with the existing values obtained by the analyses on the ground produced new data about Cheju volcanic island.

1 . 序 論

濟州火山島는 火山活動에 의하여 橢圓形으로 되어 長經이 80 km 短經이 約 40 km로 되어 中央部에는 海拔 約 1,950 m의 漢羅山을 갖은 섬이다.

濟州島의 岩石研究에는 李商萬, 元鍾寬 (1975²⁾, 1976³⁾), 李文遠 (1982⁴⁾⁵⁾, 1984⁶⁾) 에 活發히 發表하고 있다. 火山活動에 關한 年代測定에는 元鍾寬·李文遠 (1986)⁷⁾ 에 序報를 하고 있고 元鍾寬等 (1986)⁸⁾ 에 의하면 『山房山溶岩과 백록담에 대한 年令測定은 各各 75 萬年과 二萬五千年을 나타낸다. 이測定은 岡山理科大學 山房山 研究所에서 K-Ar 法에 의한것이다. 山房山 溶岩의 平均 年令이 75 萬年이라면 Brunches 정자극기와 松山 (Matuyama) 역자극기 사이에 境界의 약간하부와 對比된다. 반면 白鹿潭의 平均 年令이 約 二萬五千年이라면 Lake Biwa (琵琶湖), Lake Mono 또는 Laschamp excursion 중 어느 horizon과 對比된다. 日本의 琵琶湖의 研究와 一定한 關係를 가지고 있다.

本 研究에 있어서는 澤·板谷 (1988, 未發表)⁹⁾ 에 의해 萬丈窟의 双子溶岩石柱를 K-Ar 法에 의하여 年代測定을 하였다. 그 結果 SAWA61-102 에는 0.03 ± 0.07 , 0.04 ± 0.04 또는 0.05 ± 0.05 (Ma)로 되고 있고 SAWA-62 에는 0.42 ± 0.42 또는 0.32 ± 0.42 (Ma)로 되고 있다. 이와같은 DATA는 石柱의 局所에 의하여 3 萬年과 42 萬年の 差異가 있다. 그것은 溶岩石柱의 形成 過程이

約 40 萬年이나 지속되었음을 알 수 있다. 여기서는 文獻 8 의 中間에 있다는 것을 알게 되었다.

濟州火山島가 數十萬代의 過程에 있어서 年代을 알게 되고 螢光 X 線分析에 의하여 含有量을 알게 되었다.

2. 實驗方法의 Model

이實驗은 萬丈窟의 雙子岩柱인 岩石을 分析하기 爲해 螢光 X線分析인 Fundamental Parameter 法을 使用하였다. 이러한 分析을 正確하고 一層 더 性能을 向上시키기 爲하여 Back Ground 除去, 重復의 補正法을 解決하기 爲하여 Microcomputer 에 의한 情報 處理를 하였다.

이 裝置의 構造와 Data의 演算處理에 關하여서는 다음과 같은 Program 을 作成하였다. 처음은 試料를 Set 하고 測定 JOB (未知 試料分析·成分規格判定分析·標準試料測定·等……)를 Microcomputer 의 畫面上에서 指定시키고 登錄시킨 入力 Code 名을 試料名으로 指名한다. Program 의 Flow Chart 의 條件에 따라서 Background 除去·強度較正·內標準補正·檢量線定量 및 Matrix 의 補正을 한다. 여기서 Process·Parameter 의 計算과 成分 規格判定을 한다. 最後로 判定 決果를 Printer 에 出力할 수 있는 仕組로 準備시켰다.

이 自動 Program 에는 Fundamental Parameter 法을 使用하고 檢量線을 作成하고, Matrix 補正定數의 算出等에 關한 準備 作業이 없어도 分析될 수 있도록 하기 爲해서 FIG. 1 과 같이 Flow Chart 를 만들어졌었다. FIG. 1 을 使用하여서 各標準試料間에 있어서 分析한 分析值에 一點만 있어도 檢量線에 匹敵할 正確度を 얻을 수 있다고 大野勝美¹⁰⁾ 는 使用하고 있다.

여기서 FIG. 1 의 XRF-11 은 J.W. Criss 가 開發한 Program

인 것이다. 이 Program은 計算에 使用한 것은 Fundamental Parameter 이고, Criss Software 製의 XRF-11 (VERSION11 - MAY-81) 이다.

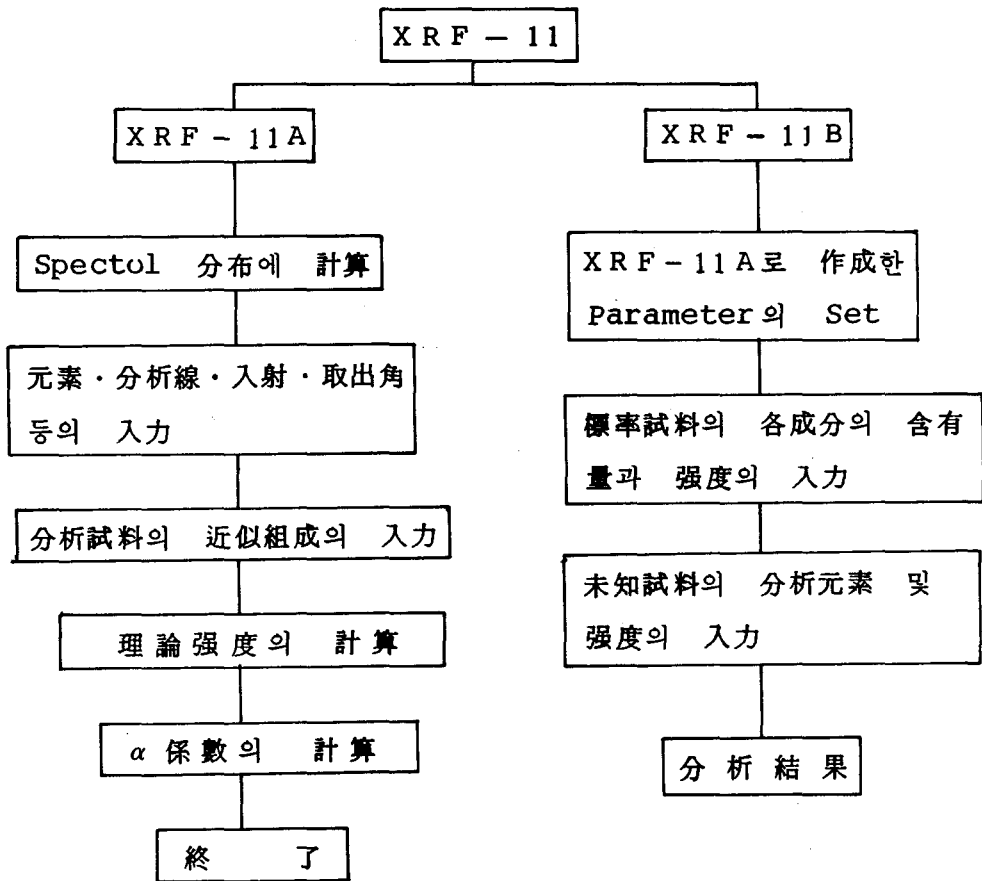


FIG.1 Flow Chart of Basic Constant Values Generated for Fundamental Parameter Methods

Fundamental Parameter의 理論式에 있어서는 J.W. Criss 와 L.S. Birks 가 報告하고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 報告에는 各元素부터의 X線強度 一次螢光 X線에 의하여 勵起에 發生하는 二次螢光 X線強度의 合計에 近似하여 計算하였다. 여기서 三次 以上の 螢光 X線強度를 省略하면 다음과 같이 된다.

$$I_i = g_i C_i \sum_k \left(\frac{D_i(\lambda_k) \mu_i(\lambda_k) \Delta \lambda_k}{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \epsilon + \mu_M(\lambda_i) \operatorname{cosec} \psi} \right) \cdot$$

$$\left\{ 1 + \frac{1}{2\mu_i(\lambda_k)} \sum_j D_j(\lambda_k) C_j K_j \mu_i(\lambda_j) \mu_j(\lambda_k) \cdot \right.$$

$$\left[\frac{1}{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \epsilon} \ln \left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \epsilon}{\mu_M(\lambda_j)} \right) + \right.$$

$$\left. \left. \frac{1}{\mu_M(\lambda_i) \operatorname{cosec} \psi} \ln \left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \psi}{\mu_M(\lambda_j)} \right) \right] \right\}$$

여기서

$$K_j = \left(1 - \frac{1}{j} \right) \omega$$

$$\mu_M(\lambda) = \sum_{i=1}^N C_i \mu_i(\lambda)$$

ϵ : 入射角

ψ : 取出角

I_i : i 元素의 X線強度

$I(\lambda_k, \Delta\lambda_k)$: 波長 λ_k 과 $\lambda_k + \Delta\lambda_k$ 間의 一次入射 X線의 積分強度

g_i : 元素 i 부터의 絶對強度에 關한 定數

ω : 螢光收率

J : 吸收端 Jump

$\mu_i(\lambda_k)$: 波長 λ_k 의 一次 X線에 對한 元素 i 의 質量吸收係數

$\mu_i(\lambda_j)$: 元素 j 부터의 特性 X線에 對한 元素 i 의 質量吸收係數

$\mu_M(\lambda_k)$: 波長 λ_k 에 對한 試料의 質量吸收係數

C_i : 元素 i 의 重量分率

C_j : 元素 j 의 重量分率

$D_i(\lambda_k)$: 波長 λ_k 이 元素 i 를 勵起하는데 매우 작을때는 1로 하고
기타에는 0으로 한다.

Fundamental Parameter 法 또는 Semi-Fundamental Parameter 法에 使用하는 基本定數의 算出에 關한 Flow Chart는 FIG. 2와 같이 된다.

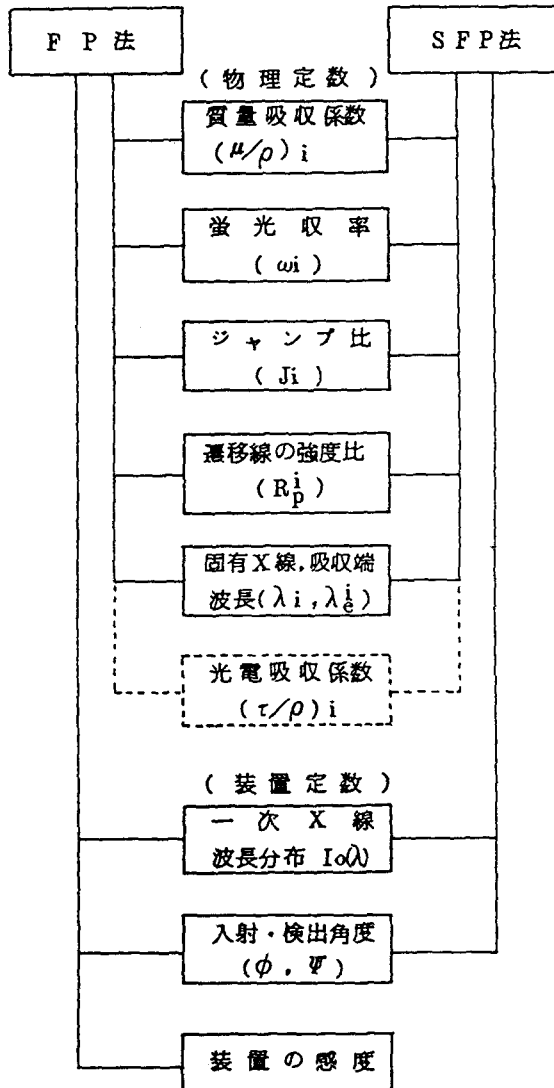


FIG.2 Basic Constant Values Generated for Fundamental Parameter and Semi-Fundamental Parameter Method.

3. 實 驗 方 法

萬丈窟의 雙子岩石柱의 一部를 化學的으로 洗淨하고 乾燥한 方法의 處理를 하지 않고 Ballmill에 의하여 10時間 以上에 걸쳐서 粉碎하였다. 그리하여 이 岩石粉을 200 mesh의 그물에 通過시켰다.

粉末試料를 鹽化비닐論 (30 mm ϕ = 直徑 30 mm)에 담겨놓고 水巨機에 의하여 10ton 重量으로 Press (加壓成形)을 하였다. 測定에 는 Titan Mask (Ti = 30 mm ϕ)를 使用하였다.

螢光 X線分析에 使用한 裝置는 理學電機工業製의 全自動螢光 X線分析裝置 System 3370이다. 이 System 3370는 分析 測定 및 裝置 調整 點檢의 自動化·檢量線 그리고 Matrix補正定數의 算出이 可能하다. 역시 定性 Spectol의 自動 Marking, 定量分析補正演算 그리고 自動定性·定量分析等の 高速的인 演算處理가 可能하다.

이 System 3370에 있어서의 試料上面照射方式의 特術은 다음과 같다. 「FIG. 3은 實驗 裝置의 diagram이고 FIG. 4는 測定時에 있어서 測定 狀態를 表示하고 있는 Flow Chart 이다.」

- ㉔ Goniometer, 分光室, 檢出器, X線計測 System 그리고 System Controller 等の 試料室 以外の 構成部는 座位를 作成하였다.
- ㉕ 測定元素 Spectol에 對應하여서 1次 Filter, Slit, 結晶面, 檢出器, 波高分析器 그리고 測定時間을 精密하게 設定하였다.
- ㉖ 試料室의 內部에는 外部 試料交換機가 設定되고 있다. 本 實驗에는 6個 交換機를 選擇하였다.

System 3370E

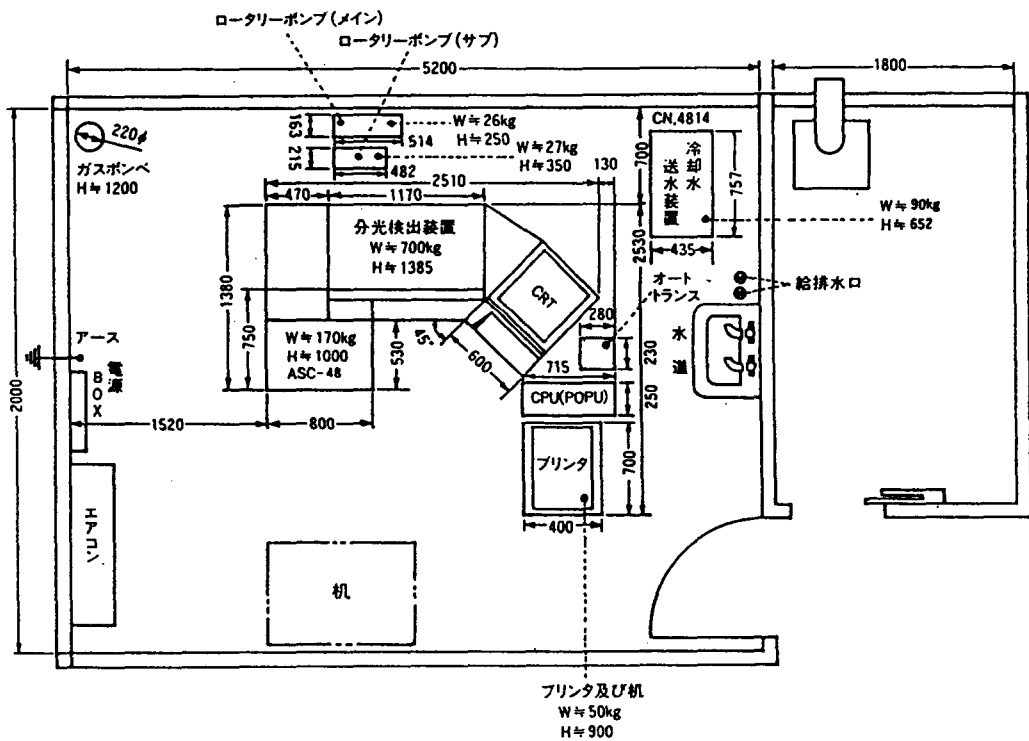


FIG.3 Schematic Diagram of Fluorescent X-ray System (Rigaku/system 3370E)

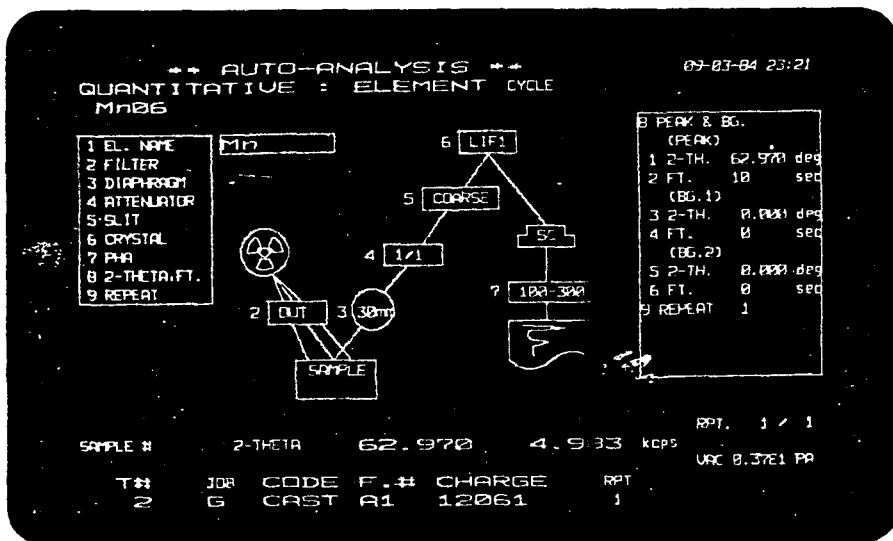


FIG.4 Automatic Quantitative Analysis Flow X-ray System

- ㉔ 測定에는 全体가 Microcomputer 를 設定하고 集中制御 自動 System 으로 處理하였다.
 - ㉕ 最大 10000/min(2θ) 의 回轉 速度를 가진 高速 高精度인 Goniometer 를 設定하였다.
 - ㉖ 測定時間은 0.1 秒 單位로 設定하고 定性分析에 있어서는 Step 에는 0.020 를 採用하였다.
 - ㉗ 測定 Spectol 範圍에 測定 誤差가 많은 影響을 주기 때문에 最適 分光 結晶을 組合한 交換機를 使用하였다.
 - ㉘ 測定 照射 面積은 20 mm ϕ 를 採用하였다.
 - ㉙ Microcomputer 에 의하여 測定條件, Chart, 測定 Data 그 리고 測定結果를 印刷하도록 Program 을 作成하였다.
- 이렇게 하여서 分析 條件에 있어서는 TABLE 1 과 같다.

TABLE.1 Measuring Condition for Qualitative Analysis

| | | | | |
|------------|---|-------------------|-------------------|------------------|
| Appratus | Rigaku/fully automated sequential X-ray Spectrometer System 3370. | | | |
| X-ray tube | End-window Rh-target | | | |
| Voltage | 50KV | | | |
| Current | 50mA | | | |
| Spectrum | (F~Mg)K α | (Al·Si)K α | (P*~Ca)K α | (Ti~U)K α |
| Crystal | TAP | PET | Ge | LiF |
| Detector | F-PC | F-PC | F·PC | SC |
| PHA | Diff | Diff | Diff | Diff |

Slit系에 있어서 入射側에는 鹽素(Cl)에는 Fine slit를 使用하고 기타에는 Coarse를 使用하였다.

分析에 使用된 回析角은 TABLE 2와 같이 되고 있다. TABLE 2에는 各元素에 對하여 20로 設定한 回析角度. [EL. 2-Theta(deg)], 螢光 X線強度

[Intensity(Kcps)] 그리고 Spectra를 表示하고 있다.

TABLE.2 Results of Identification for X-ray Fluorescent Intensity

| EL. 2-Theta(deg) | Intensity(kcps) | Spectra |
|------------------|-----------------|-----------------------|
| Hv00 15.61 | 5.040 | Rh-KB1 |
| 16.45 | 5.153 | Rh-KB1 -COMPTON |
| 17.59 | 27.086 | Rh-KA |
| 18.43 | 17.666 | Rh-KA -COMPTON Nb-KB1 |
| 20.03 | 0.730 | Zr-KB1 |
| 21.36 | 0.686 | Nb-KA |
| 22.52 | 6.157 | Zr-KA Sr-KB1 |
| 23.81 | 0.806 | Rb-KB1 -* |
| 25.13 | 7.968 | Sr-KA |
| 26.62 | 0.546 | Rb-KA -* |
| 37.49 | 0.310 | Zn-KB1 -* |
| 41.83 | 0.748 | Zn-KA -* |
| 45.07 | 0.321 | Cu-KA -* |
| 48.67 | 0.669 | Ni-KA -* |
| 51.75 | 34.729 | Fe-KB1 |
| 57.54 | 178.953 | Fe-KA Mn-KB1 |
| 62.97 | 1.627 | Mn-KA Cr-KB1 |
| 69.38 | 0.263 | Cr-KA |
| 77.31 | 0.809 | Ti-KB1 |
| 86.16 | 4.052 | Ti-KA |
| Na00 55.12 | 2.479 | Na-Ka |
| Hg00 45.17 | 10.470 | Hg-Ka |
| Al00 144.77 | 74.019 | Al-Ka |
| Si00 109.03 | 166.963 | Si-Ka |
| P 00 141.02 | 2.786 | P -Ka |
| S 00 110.77 | 0.334 | S -Ka |
| Cl00 92.77 | 0.126 | Cl-Ka |
| K 00 69.92 | 8.936 | K -Ka |
| Ca00 61.93 | 86.565 | Ca-Ka |

TABLE 2에 의하여 Spectra chart를 그린것이 FIG.(5.1 ~ 5.3)이다.

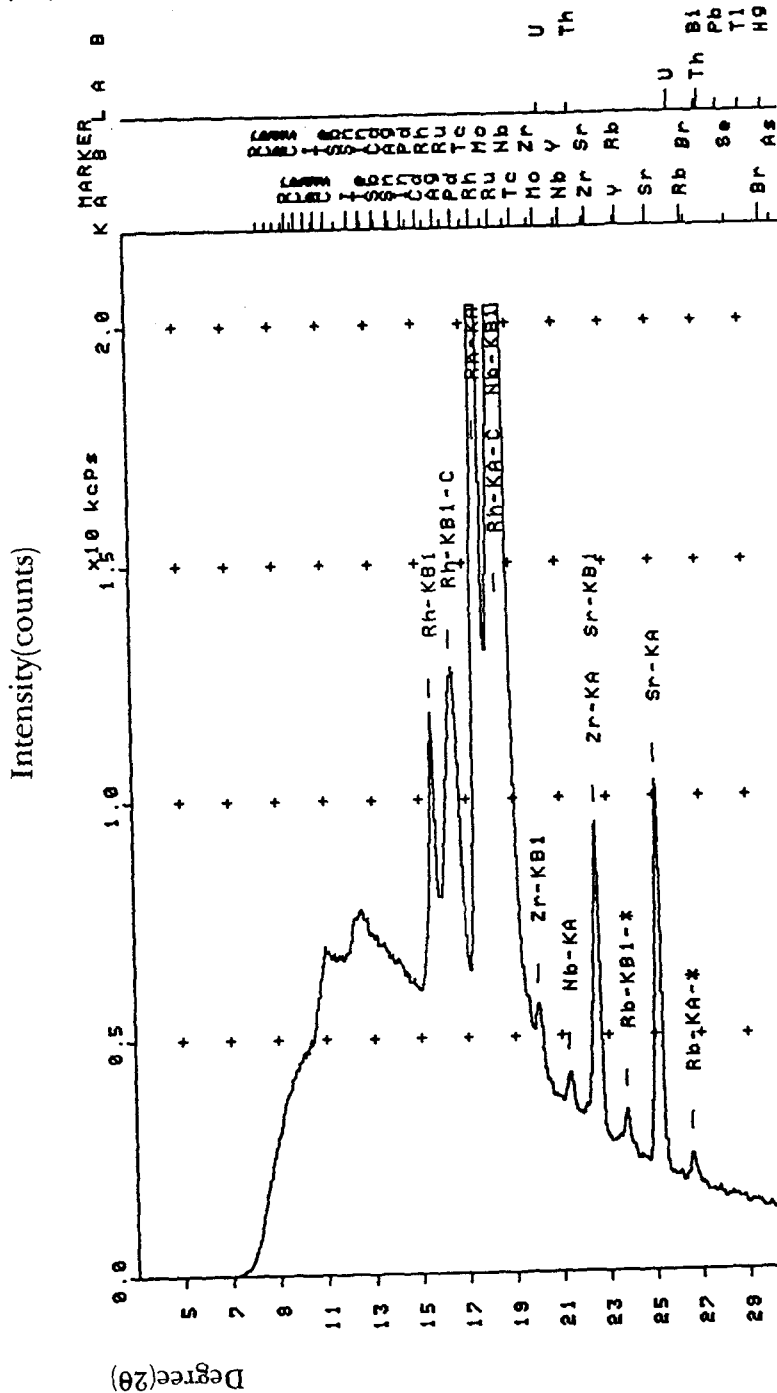


FIG.5.1 Simulated Relation between 2-theta Degree (20) and Intensity (KCPS) for X-ray Fluorescent Spectrography

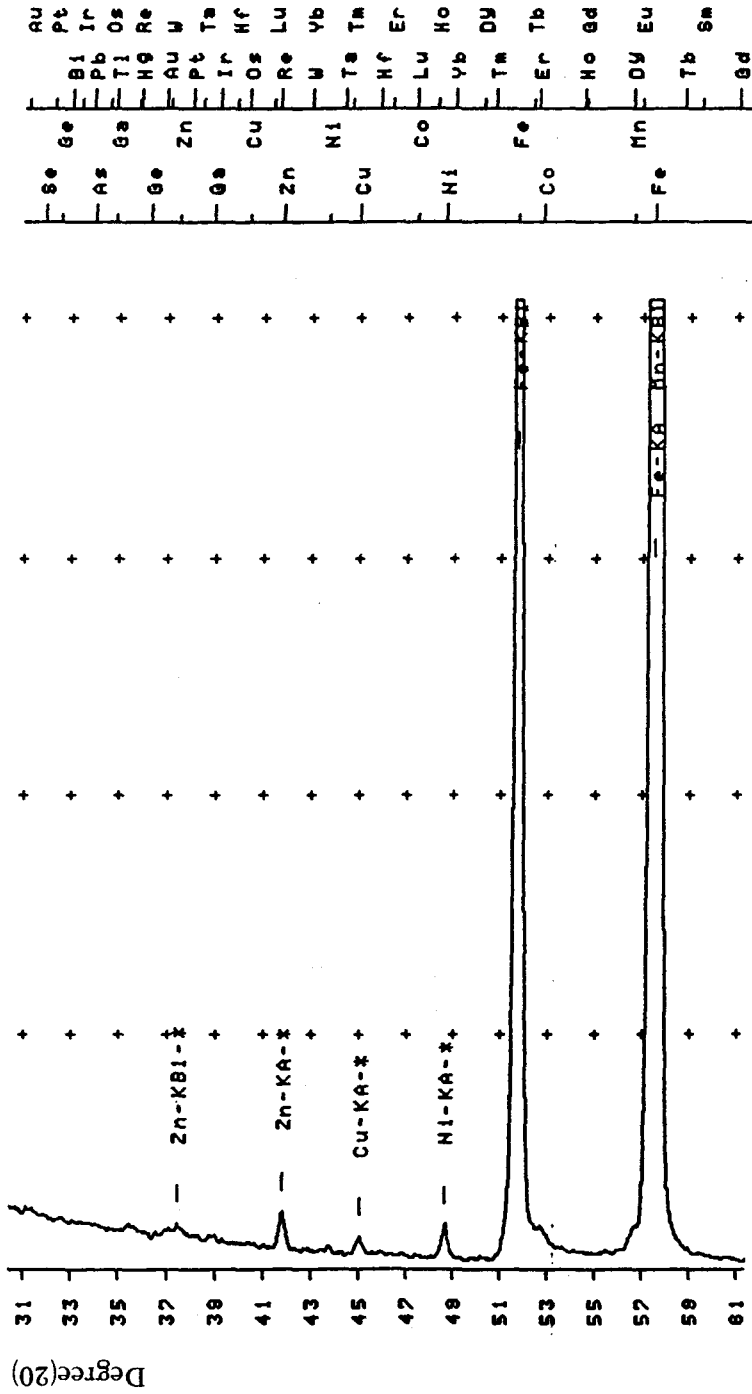


FIG.5.2 Simulated Relations between 2-theta degree (2θ) and Intensity (KCPS) for X-ray Fluorescent Spectrography [(Zn, Cu, Ni and Fe) K α and (Zn, Fe and Mn) K β]

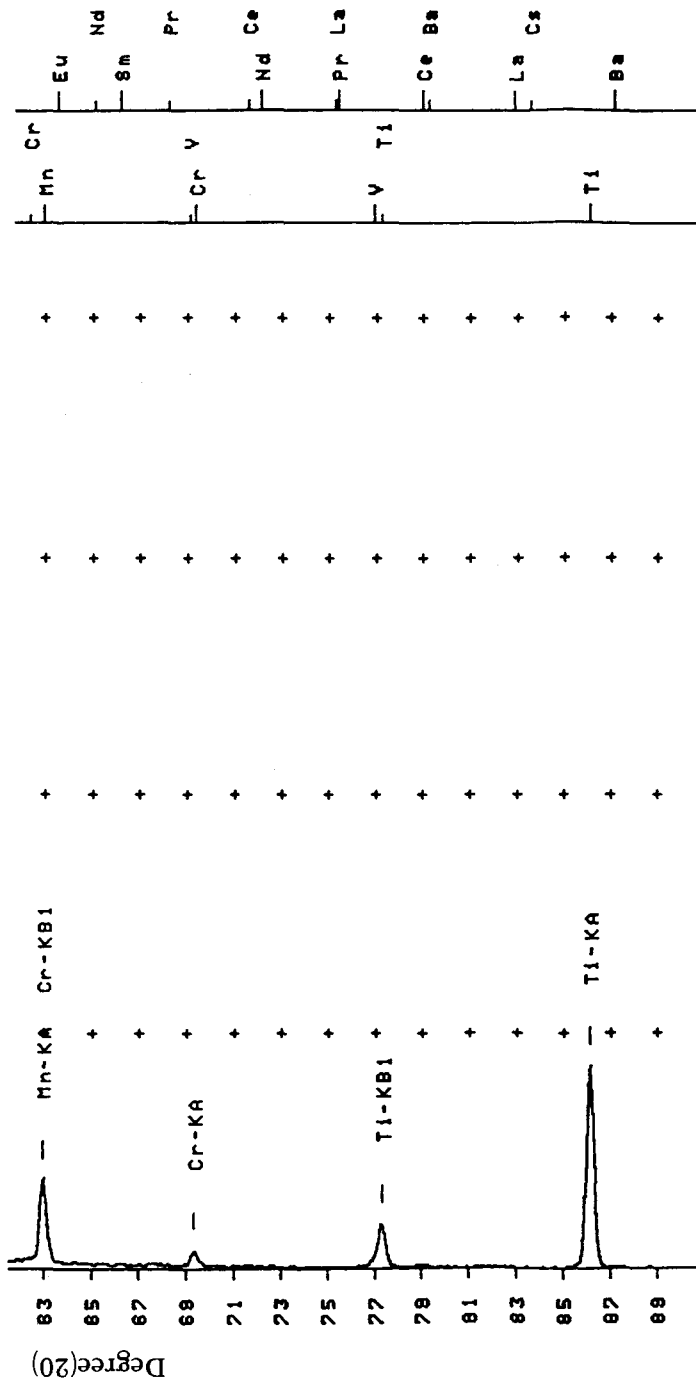


FIG.5.3 Simulated Relations between 2-theta Degree (2θ) and Intensity (KCPS) for X-ray Fluorescent Spectrography [(Mn,Cr and Ti) KI and (Cr and Ti) KB]

4. 實 驗 結 果

萬丈窟內的 雙子石柱의 成分은 水素와 酸素을 包含한다면 12種類의 元素로 構成되어 混合物質이 되고 있다는 것을 알게 되었다. 이 溶岩石柱의 中間部에는 새로운 植物이 生成되고 있다. 이 溶岩石柱(사랑의 기둥)에는 觀光者들을 위하여 照明 設備가 完備되고 있다. 植物은 植物이 成長하는 條件이 있으면 育成된다. 그러므로 育成 環境 條件이 가추어진 雙子 溶岩石柱에 花粉이 人間의 옷에 붙어 와서 生成된 것이라고 본다. 特히 照明 裝置와 人間 出入이 가진 影響이라고 본다. 그리고 12種의 元素가 이 植物을 키우는 데 榮養의 根據地로 되어있다. TABLE 3는 雙子 石柱의 元素이다.

| | I A | II A | III B | IV B | VB | VIB | VII B | IB | II B | III A | IV A | V A | VI A |
|---|--------------------|--------------------|-------|-------------------|----|--------------------|--------------------|----|------|--------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| 1 | 1 H 1.008 | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | 8 O 15.999 |
| 3 | 11 Na 22.990 | 12 Mg 24.305 | | | | | | | | 13 Al 26.982 | 14 Si 28.086 | 15 P 30.974 | |
| 4 | 19 K 39.098 | 20 Ca 40.080 | | 22 Ti 47.88 | | 25 Mn 54.938 | 26 Fe 55.847 | | | | | | |
| | 遷移金屬元素 | | | | | | | | | | | | |
| | 典型金屬元素 (水素包含) | | | | | | | | | | | | |

TABLE.3 Periodic Table of Elements in Manjang Cave of Twinrock

TABLE 3에 의하면 遷移全螢元素에는 티탄 (Ti), 망간 (Mn), 그리고 鐵 (Fe) 成分이 포함되어 있다. 이 以外 9成分은 典型金螢元素로 되어있다. 이 典型金螢元素에 있어서는 I A族 (H, Na 및 K), II A族 (O)이 있다. 여기서 알루미늄 (Al), 규소 (Si) 및 인 (P)은 半專体材料로써 貴重한 元素이고 電子計算機를 包含한 電子工學에 크나큰 役割을 지니고 있다.

이 以外에 含有量이 0.06 (wt %) 以下인것 SO₃ (0.049 wt %), Cl (0.036 wt %), Cr₂O₃ (0.057 wt %), SrO (0.052 wt %), ZrO (0.017 wt %) 그리고 NbO (0.003 wt %)이 있다.

4.1 酸化마그네슘 (MgO)

MgO에 있어서 마그네슘의 螢光 X線強度는 Mg K α 線에 $2\theta = 45.17$ 0 時에 10.470 (KCPS)이었다. 그結果 MgO의 含有率는 5.5(wt%)로 되어있다. (FIG.6의 上部, TABLE 2 및 TABLE 4)

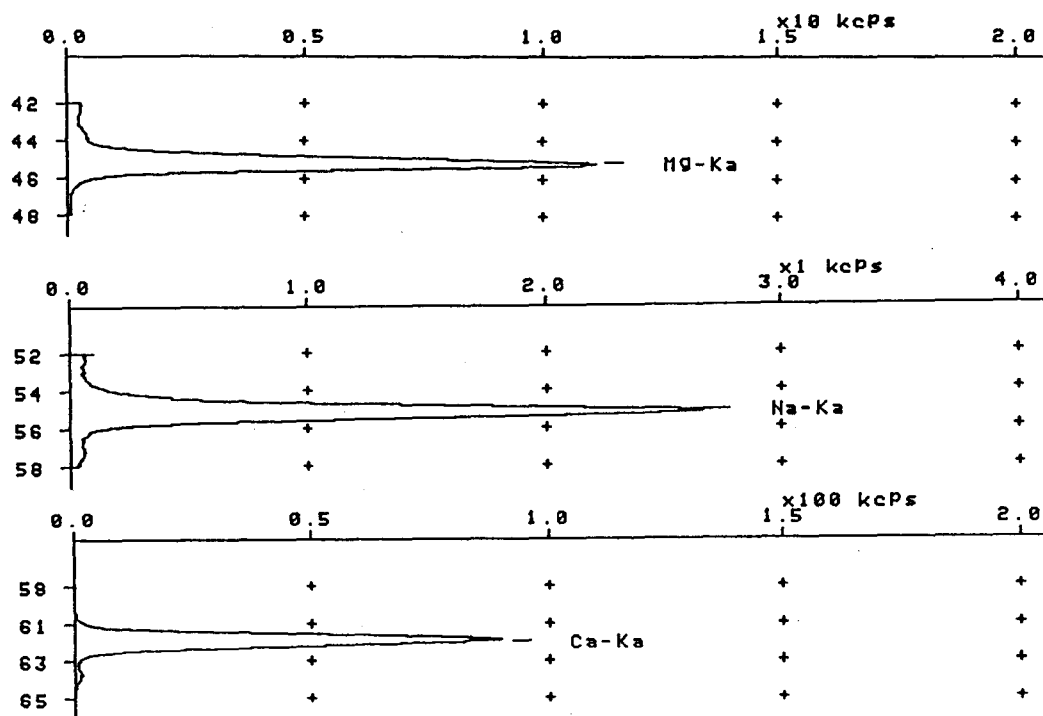


FIG.6 Chart Recording from by MgK α , NaK α and CaK α X-ray Fluorescent Line for Manjang Cave of Twinrock.

TABLE.4 Results of Order Estimation in Manjang Cave of Twinrock.

| Component | Definition | EL. CODE | Spectrum | Int. kcps | Conc. wt% |
|-----------|------------|----------|----------|-----------|-----------|
| NA20 | | NA00 | Na-KA | 2.479 | 3.6 |
| MGO | | MG00 | Mg-KA | 10.470 | 5.5 |
| AL203 | | AL00 | Al-KA | 74.019 | 17. |
| SI02 | | SI00 | Si-KA | 166.96 | 49. |
| P205 | | P 00 | P -KA | 2.786 | 0.28 |
| S03 | | S 00 | S -KA | 0.334 | 0.049 |
| CL | | CL00 | Cl-KA | 0.126 | 0.036 |
| K20 | | K 00 | K -KA | 8.936 | 0.86 |
| CA0 | | CA00 | Ca-KA | 86.565 | 8.1 |
| TI02 | | HV00 | Ti-KA | 4.052 | 2.1 |
| CR203 | | HV00 | Cr-KA | 0.263 | 0.057 |
| MNO | | HV00 | Mn-KA | 1.627 | 0.20 |
| FE203 | | HV00 | Fe-KB1 | 34.729 | 13. |
| SRO | | HV00 | Sr-KA | 7.968 | 0.052 |
| ZR02 | | HV00 | Zr-KB1 | 0.730 | 0.017 |
| NBO | | HV00 | Nb-KA | 0.686 | 0.0026 |

洞窟 (Vol 14 에 p.55)¹⁴⁾¹⁵⁾ 의 DATA 에 의하면 平均值 (5.19), 最小值 (0.13), 最大值 (10.61) 그리고 範圍 (10.48) 이고 標準 備差 (2.664), 分散 (7.096), 標準誤差 (0.336) 그리고 變動係數 (0.513) 이다. 이것과 比較하여 본다면 平均值에 가까운 含有率 로 되어있다.

한편 韓國地質學會 (Vol 12 의 p.214)³⁾ 의 元鐘寬數授의 論文에 의하면 『 MgO 는 SiO₂ 含有率이 減少됨에 따라서 增加하는 경향을 나타낸다. 大体로 後期에 갈수록 含有比가 增加한다. 그들의 範圍 는 8.7%에 까지 달한다』라고 한다.

筆者는 MgO 와 SiO₂ 의 關係를 다음과 같이 計算하였다.

$$W (\text{MgO}) = 30.44 - 0.495 W (\text{SiO}_2) \dots\dots\dots (1)$$

SiO₂ 와 MgO 의 相關係數는 (- 0.790) 로 되고 있으니 元鐘寬 論文은 確證하게 된다.

同時에 MgO 와 Al₂O₃ 의 關係를 算出하였다.

$$W (\text{MgO}) = 29.028 - 1.438 W (\text{Al}_2\text{O}_3) \dots\dots\dots (2)$$

로 되고 있으며, 相關係數는 - 0.751 되고 있다. MgO 는 Al₂O₃ 보다 SiO₂ 가 相關係性이 크다는 것을 알게되었다.

4.2 酸化나트륨 (Na₂O)

Na₂O에 있어서 나트륨의 螢光 X線強度는 NaK α 線에 $2\theta = 55.120$ 時에 2.479 (KCPS) 이었다. 그結果 Na₂O의 含有量은 3.6(wt%) 로 되어있다. (FIG. 6 의 中部), TABLE 2 또는 TABLE 4)

洞窟 (Vol 14 의 p.55)¹⁴⁾ 의 DATA 에 의하면 平均值 (4.01), 最小值 (2.10), 最大值 (6.39) 그리고 範圍 (4.29 wt %) 이고 標準備差 (0.871), 分散 (0.758), 標準誤差 (0.110) 그리고 變動係數 (0.217) 이다. 이 DATA 와 比較하여 본다면 實驗值 (3.6 wt %) 란 것은 平均值 以下로 되어있다.

한편, 韓國地質學會 (Vol 12 의 p.214)³⁾ 에 의하면 『 Na₂O 는 SiO₂ 含量에 따르는 變化를 나타내지 않아 그의 變化曲線은 거의 水平이다. Na₂O + K₂O 含量은 最高 12.3 %로서 後期の 火山岩일 수록 增加한다.』라고 지적하고 있다.

筆者는 Na₂O 와 SiO₂ 의 關係를 다음과 같이 算出하였다.

$$W (Na_2O) = - 5.297 + 0.183 W (SiO_2) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 Na₂O 와 SiO₂ 의 相關係數는 0.891 로 되고 있으니 元鐘寬數授의 水平이란것은 範圍 (0.183) 에 의하여 確認할 수 있다.

따라서 Na₂O 와 Al₂O₃ 에도 算出하였다.

$$W (Na_2O) = - 2.673 + 0.403 W (Al_2O_3) \dots\dots\dots (4)$$

로 되고 있으며 相關係數는 0.645 로 되어있다. Na_2O 는 Al_2O_3 보다 SiO_2 가 相關性이 크다는 것을 알게 되었다.

4.3 酸化칼슘 (CaO)

CaO 에 있어서 칼슘의 螢光 X線強度는 $\text{CaK}\alpha$ 線에 $2\theta = 61.930$ 時에 86.565 (KCPS) 이었다. 그結果 CaO 의 含有量은 8.1 (wt %) 로 되어있다. (FIG. 6 의 下部), TABL 2 또는 TABL 4)

洞窟 (Vol 14 의 p.55)¹⁴⁾¹⁵⁾ 의 DATA 에 의하면 平均值 (7.19), 最小值 (1.07), 最大值 (10.17) 그리고 範圍 (9.10) 이고 標準備差 (2.077), 分散 (4.313), 標準誤差 (0.262) 그리고 變動係數 (0.289) 이다. 이 DATA 와 比較하여 본다면 實驗值 (8.1 wt %) 란 것은 平均值보다 크다는 것을 알게되었다.

一方, 韓國地質學會誌 (Vol 12 의 p.214)³⁾ 에 의하면 『 CaO 의 含有量은 2.1 ~ 12.7 %로서 各期에 따르는 變化曲線은 거의 同一線上에 놓인다』라고 지적하고 있다.

CaO 는 SiO_2 와 Al_2O_3 에 對한 關係式을 算出하였다.

$$W (\text{CaO}) = 30.79 - 0.463 W (\text{SiO}_2) \dots\dots\dots (5)$$

$$W (\text{CaO}) = 19.54 - 0.745 W (\text{Al}_2\text{O}_3) \dots\dots\dots (6)$$

여기서의 相關係數는 SiO_2 (- 0.948) 와 Al_2O_3 (- 0.500) 로

되어있다. CaO는 Al_2O_3 보다 SiO_2 가 相關性이 크다. 反面에 勾配는 反對로 되어있다.

4.4 酸化칼륨 (K_2O)

K_2O 에 있어서 칼륨의 螢光X線強度는 $KK\alpha$ 線에 $2\theta = 69.920$ 時에 8.936 (KCPS)이었다. 그結果 K_2O 의 含有率는 0.86(wt%)로 되어있다. (FIG. 7의 上部, TABLE 2 및 TABLE 4)

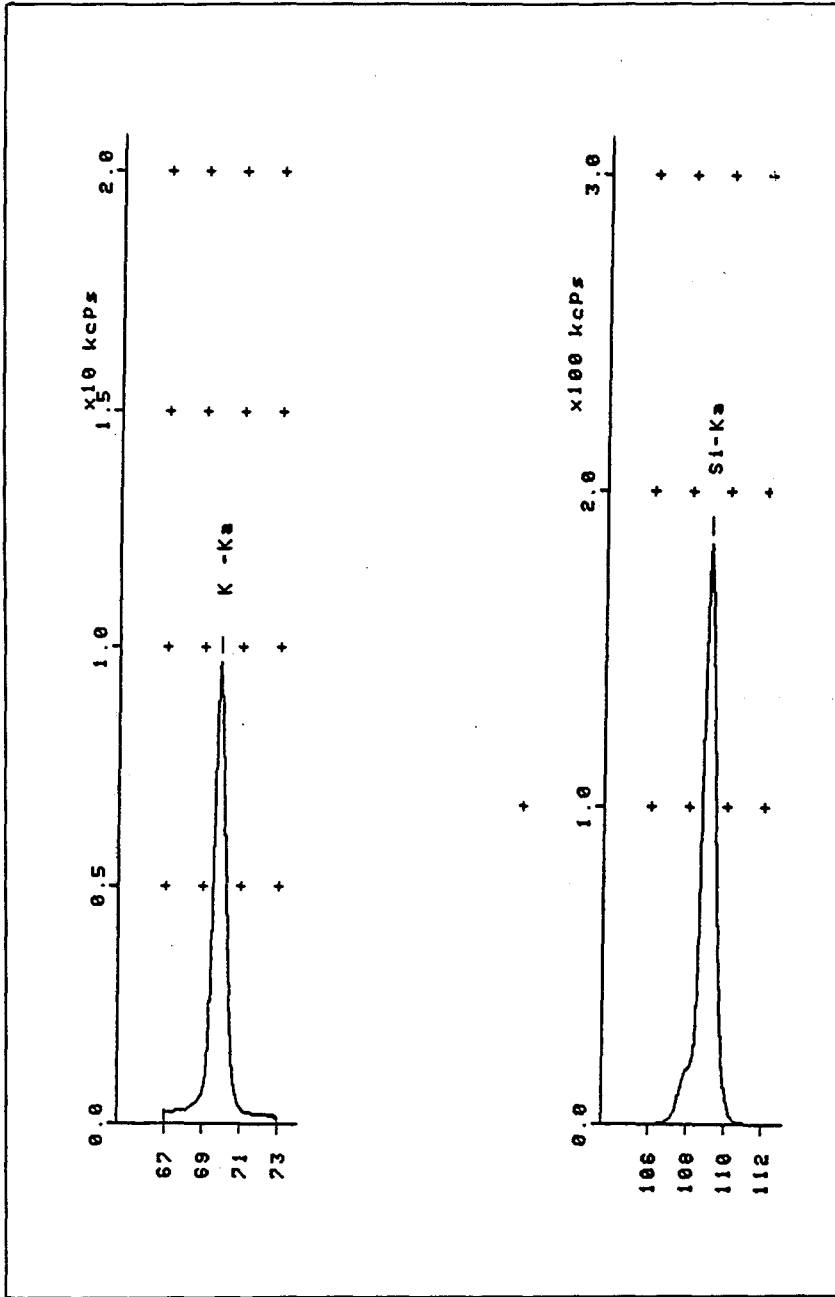


FIG.7 Chart Recording from by KKI and SiKI X-ray Fluorescent Line for Manjang Cave of Twinrock

洞窟 (Vol 14 의 p.55)¹⁴⁾ 의 DATA 에 의하면 平均值 (1.97), 最小值 (0.83), 最大值 (5.63) 그리고 範圍 (4.80) 이고 標準備差 (1.057), 分散 (1.117), 標準誤差 (0.135) 그리고 變動係數 (0.536) 이다.

本 實驗의 0.86 (wt %) 는 最小值에 가까운 편에 있다.

韓國地質學會誌 (Vol 12 의 p.214)³⁾ 에 의하면 『 K₂O 成分의 含量은 0.5 ~ 5.3 % 이며 SiO₂ 의 量이 많아짐에 따라 增加된다』 라고 지적하고 있다.

筆者는 K₂O 에 對하여 Si₂ 와 Al₂O₃ 와의 關係式을 算出하였다.

$$W (K_2O) = - 10.04 + 0.236 W (SiO_2) \dots\dots\dots (7)$$

$$W (K_2O) = - 3.0288 + 0.302 W (Al_2O_3) \dots\dots\dots (8)$$

여기서의 相關係數는 SiO₂ (0.948) 이고 Al₂O₃ (0.397) 이다. K₂O 와 SiO₂ 의 相關係數는 매우 크다는 것을 알게되고 Al₂O₃ 는 매우 적다는 것을 알게 되었다.

4.5 酸 (SiO₂)

SiO₂ 에 있어서 珪素의 螢光 X 線強度는 SiK α 線에 $2\theta = 109.030$ 時에 166.963 (KCPS) 이었다. 그結果 SiO₂ 의 含有率은 49(wt%) 이었다. (FIG. 6 의 下部, TABLE 2 및 TABLE 4)

洞窟 (Vol 14 의 p.55)¹⁴⁾ 의 DATA 에 의하면 平均値 (50.99), 最小値 (45.11), 最大値 (65.54) 그리고 範圍 (20.43) 이고 標準備差 (4.252), 分散 (18.076), 標準誤差 (0.536) 그리고 變動係數 (0.083) 이다. 本實驗의 49 wt %는 平均値 부근에 있다.

韓國地質學會誌 (Vol 12 의 p.214)³⁾ 에 의하면 『含量의 範圍가 넓은 것은 第2期와 第4期에 屬하는 것들이고 그들의 分布面積도 比較的 넓다. 玄耗岩의 경우 平均 成分値로 보아 SiO₂ 의 量은 前期에서 後期로 갈수록 增加하는 傾向을 보여준다』라고 지적하고 있다.

여기서 SiO₂ 와 各成에의 關係式과 相關係數를 表示한다.

$$W (\text{TiO}_2) = 10.061 - 0.151 W (\text{SiO}_2) \quad R = - 0.897 \quad \text{----- (9)}$$

$$W (\text{Al}_2\text{O}_3) = 10.351 + 0.122 W (\text{SiO}_2) \quad R = 0.373 \quad \text{----- (10)}$$

$$W (\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.235 + 0.031 W (\text{SiO}_2) \quad R = 0.096 \quad \text{----- (11)}$$

$$W (\text{FeO}) = 30.754 - 0.456 W (\text{SiO}_2) \quad R = - 0.822 \quad \text{----- (12)}$$

$$W (\text{MnO}) = 0.167 - 0.002 W (\text{SiO}_2) \quad R = - 0.037 \quad \text{----- (13)}$$

$$W (\text{MgO}) = 30.439 - 0.495 W (\text{SiO}_2) \quad R = - 0.790 \quad \text{----- (14)}$$

$$W (\text{CaO}) = 30.787 - 0.463 W (\text{SiO}_2) \quad R = - 0.948 \quad \text{----- (15)}$$

$$W (\text{Na}_2\text{O}) = - 5.297 + 0.183 W (\text{SiO}_2) \quad R = 0.891 \quad \text{----- (16)}$$

$$W (\text{K}_2\text{O}) = - 10.040 + 0.236 W (\text{SiO}_2) \quad R = 0.948 \quad \text{----- (17)}$$

$$W (\text{H}_2\text{O}^+) = 0.083 + 0.007 W (\text{SiO}_2) \quad R = 0.113 \quad \text{----- (18)}$$

$$W (\text{H}_2\text{O}^-) = 0.424 - 0.003 W (\text{SiO}_2) \quad R = - 0.081 \quad \text{----- (19)}$$

$$W (\text{P}_2\text{O}_5) = 1.087 - 0.010 W (\text{SiO}_2) \quad R = - 0.228 \quad \text{----- (20)}$$

여기서 正比例에 큰것은 Na_2O (0.183)와 K_2O (0.236) 이고 反比例에 큰것은 MgO (- 0.495)와 CaO (- 0.463)이다. 相關係數에 있어서는 正相關係數는 Na_2O (0.891)와 K_2O (0.948) 이고 負相關係數는 CaO (- 0.948), TiO_2 (- 0.897) 그리고 FeO (- 0.822)이다.

相關係數는 平方和에 의하여 決定되기 때문에 關聯性을 檢射할 必要가 있다. 여기서 相關係數가 제일 큰것은 $\text{K}_2\text{O} = 0.948$ 임을 알게 되었다.

4. 6 無水硫酸 (SO_3)

SO_3 에 있어서 硫橫의 螢光 X線強度는 $\text{SK}\alpha$ 線에 $2\theta = 110.770$ 時에 0.334 (KCPS)이었다. 그結果 SO_3 의 含有量은 0.049 (wt%)로 되어있다. (FIG. 7 의 上部, TABLE 2 및 TABLE 4)

硫橫은 酸素와 같이 VI族에 所屬하고 있으며 할로젠 다음에 가는 強力한 非金屬元素이다. 많은 金屬들과도 化合되기 쉬운 元素이다.

硫橫은 淡橫色の 固体이지만 물에는 溶解하기가 어려우지만 CS_2 에는 溶解하기가 쉽다. 매우 작은 含有量으로 되고 있으나 酸化力이 있기 때문에 發燃에는 注意가 必要하다.

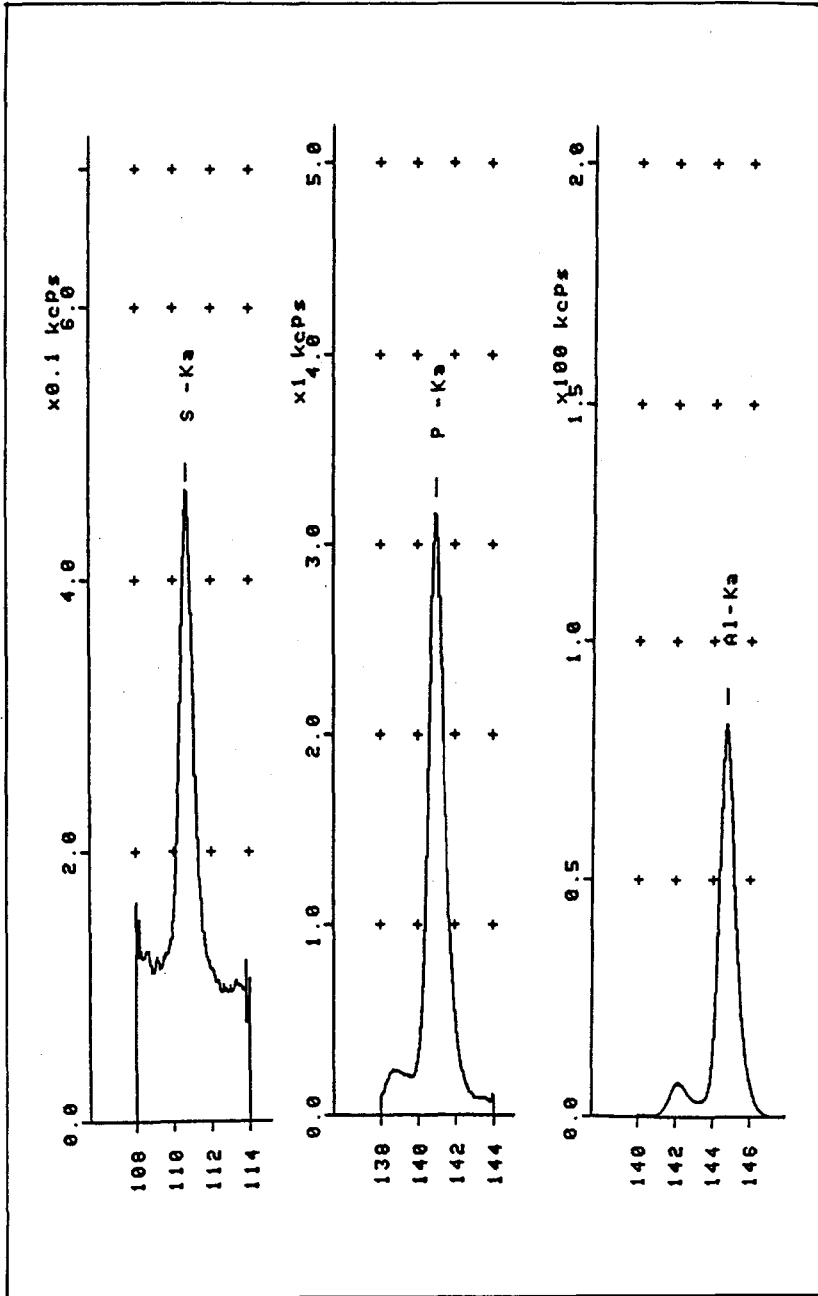


FIG.8 Chart Recording from by S K1 ,PK1 and AlK1 X-ray Fluorescent Line for Manjang Cave of Twinrock

4.7 五酸化磷 (P_2O_5)

P_2O_5 에 있어서 磷의 螢光 X線強度는 $PK\alpha$ 線에 $2\theta = 141.020$ 時에 2.786 (KCPS) 이었다. 그結果 P_2O_5 의 含有量은 0.28 (wt%) 로 되어있다. (FIG. 7 의 中部, TABLE 2 및 TABLE 4)

洞窟 (Vol 14 의 p.55)¹⁴⁾ 의 DATA 에 의하면 P_2O_5 의 平均値 (0.56), 最小値 (0.03), 最大値 (1.00) 그리고 範圍 (0.97) 이고 標準偏差 (0.193), 分散 (0.037), 標準誤差 (0.024) 그리고 變動係數 (0.344) 이다. 本實驗의 0.28 wt %는 平均値보다는 적다.

P_2O_5 는 SiO_2 와 Al_2O_3 에 對한 方程式과 相關係數를 求했다.

$$W (P_2O_5) = 1.087 - 0.010 (SiO_2) \quad R = - 0.228 \dots\dots\dots (21)$$

$$W (P_2O_5) = - 0.132 - 0.042 (Al_2O_3) \quad R = 0.301 \dots\dots\dots (22)$$

P_2O_5 에 對하여 SiO_2 와 Al_2O_3 에는 相關性이 없다는 것을 確認하였다.

4.8 酸化알루미늄 (Al_2O_3)

Al_2O_3 에 있어서 알루미늄의 螢光 X線強度는 $AlK\alpha$ 線에 $2\theta = 144.770$ 時에 74.019 (KCPS) 이었다. 그結果 Al_2O_3 의 含有量은 17 (wt%) 로 되어있다. (FIG. 7 의 下部, TABLE 2 및 TABLE 4)

洞窟 (Vol 14 의 p.55)¹⁴⁾ 의 DATA 에 의하면 Al_2O_3 의 平均値

(16.57), 最小値 (13.84), 最大値 (19.21) 그리고 範圍 (5.37) 이고 標準偏差 (1.392), 分散 (1.937), 標準誤差 (0.175) 그리고 變動係數 (0.084) 이다.

韓國地質學會誌 (Vol 12 의 p.221)³⁾ 에는 元鐘寬教授가 Al_2O_3 와 $Na_2O + K_2O$ 에 關한 diagram 를 쓰고 있다. 各境出期의 特性을 알게 되었다.

여기서는 Al_2O_3 에 各成分에의 關係式과 相關係數를 表示한다.

$$W (TiO_2) = 4.504 - 0.134 W (Al_2O_3) \quad R = -0.258 \dots\dots (23)$$

$$W (SiO_2) = 32.112 + 1.139 W (Al_2O_3) \quad R = 0.073 \dots\dots (24)$$

$$W (Fe_2O_3) = -1.229 + 0.245 W (Al_2O_3) \quad R = 0.245 \dots\dots (25)$$

$$W (FeO) = 20.843 - 0.804 W (Al_2O_3) \quad R = -0.475 \dots\dots (26)$$

$$W (MnO) = 0.201 - 0.003 W (Al_2O_3) \quad R = -0.159 \dots\dots (27)$$

$$W (MgO) = 29.028 - 1.438 W (Al_2O_3) \quad R = -0.751 \dots\dots (28)$$

$$W (CaO) = 19.536 - 0.745 W (Al_2O_3) \quad R = -0.500 \dots\dots (29)$$

$$W (Na_2O) = -2.673 + 0.403 W (Al_2O_3) \quad R = 0.645 \dots\dots (20)$$

$$W (K_2O) = -3.028 + 0.302 W (Al_2O_3) \quad R = 0.397 \dots\dots (31)$$

$$W (H_2O^+) = 0.620 - 0.013 W (Al_2O_3) \quad R = -0.070 \dots\dots (32)$$

$$W (H_2O^-) = -0.178 + 0.027 W (Al_2O_3) \quad R = 0.223 \dots\dots (33)$$

$$W (P_2O_5) = -0.132 + 0.042 W (Al_2O_3) \quad R = 0.301 \dots\dots (34)$$

여기서 正比例에 큰것은 SiO_2 (1.139)와 Na_2O (0.403) 이고, 反比例에 큰것은 MgO (-1.438)와 FeO (-0.804) 이다. 相關係數는 勾配와 比例하고 있다는 것을 알게 되었다.

5. 考 察

5.1 電子顯微鏡寫眞에 의한 考察

萬丈窟 雙子溶岩石柱의 一部를 粉碎하고 球裝粉機 (Ball Mill) 로써 200mesh 以下를 만들었다. 이렇게 粉碎한 粉沫을 銀 Paste 와 같이 有機物質과 같이 溶解시키었다. 實驗에 使用한 裝置는 日本電子工業 (株) 製 JSM-35 Type 이다. 測定에는 走査型으로 하고 加速電壓은 15kV 이고 電流는 50mA 로 設定하였다. FIG. 10의

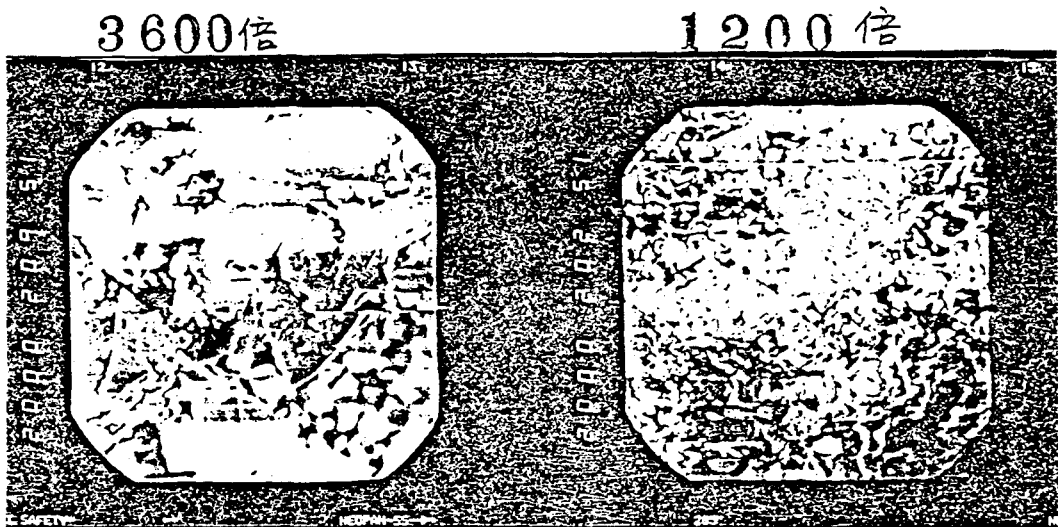


FIG.9 Typical Microstructure of mixed powder samples in Manjang of Twinrock.

右側寫眞은 材料의 1200倍로 撮影한것이고 左側의 寫眞은 右値의 3倍 (3600倍) 로 撮影한 寫眞이다. 1200倍로 된 右測의 寫眞은

黑白部分에 있어서 傾向·秩序에 이어서의 構造는 明白히 알 수가 없다. 한편 左側의 寫眞에는 明白히 알 수가 있게 되었다. 3600 배된 中央에는 三角形모양이 이루어지고 있다. 雙子 三角形은 SiO_2 의 成分이 珪素 (Silicon)이다. 珪素 (Si)는 VI A族에 속하고 있고 單結晶으로 되기 쉬운 半導體材料이면 電子工學分野에 크나큰 役割을 이루고있다. 半導體工學의 論文에는 흔히 볼 수 있는 事實이다. 珪素는 全体에 49wt %로 차지하고 있는 事實을 보아도 認定할 수 있다. 앞으로 Color 寫眞과 擴大寫眞에 의하여 새로운 現象을 찾을 수 있다.

5. 2 螢光 X線強度에 關한 考察

溶岩石柱를 分析하기 위하여 TABLE 2 에는 螢光 X線回析角度, 螢光 X線強度 그리고 Spectra 를 表示하였다. FIG. 5 에 있어서 螢光 X線의 強度와 角度를 圖示化하였다. TABLE 4 에 있어서 成分 Spectra, 螢光 X線強度 그리고 含有率을 表示하고 있다. TABLE 4 에 의한 DATA 를 使用하여서 從軸에는 含有率로하고 橫軸에는 螢光 X線強度로 하여 圖示化하였다. (FIG. 10).

FIG. 10 에 있어서 那種의 直線性이 있다. 上部의 直線에는 TiO_2 , Fe_2O_3 그리고 SiO_2 가 있고, 下部에의 直線에는 MnO , P_2O_5 , K_2O 그리고 CaO 가 있다. 여기서 Na_2O 와 Al_2O_3 는 이 直線부터는 조금 멀어지고 있다. 全体的으로 보다 螢光 X線強度가 增加할수록 含有量도 增加하고 있다는것을 알게 되었다.

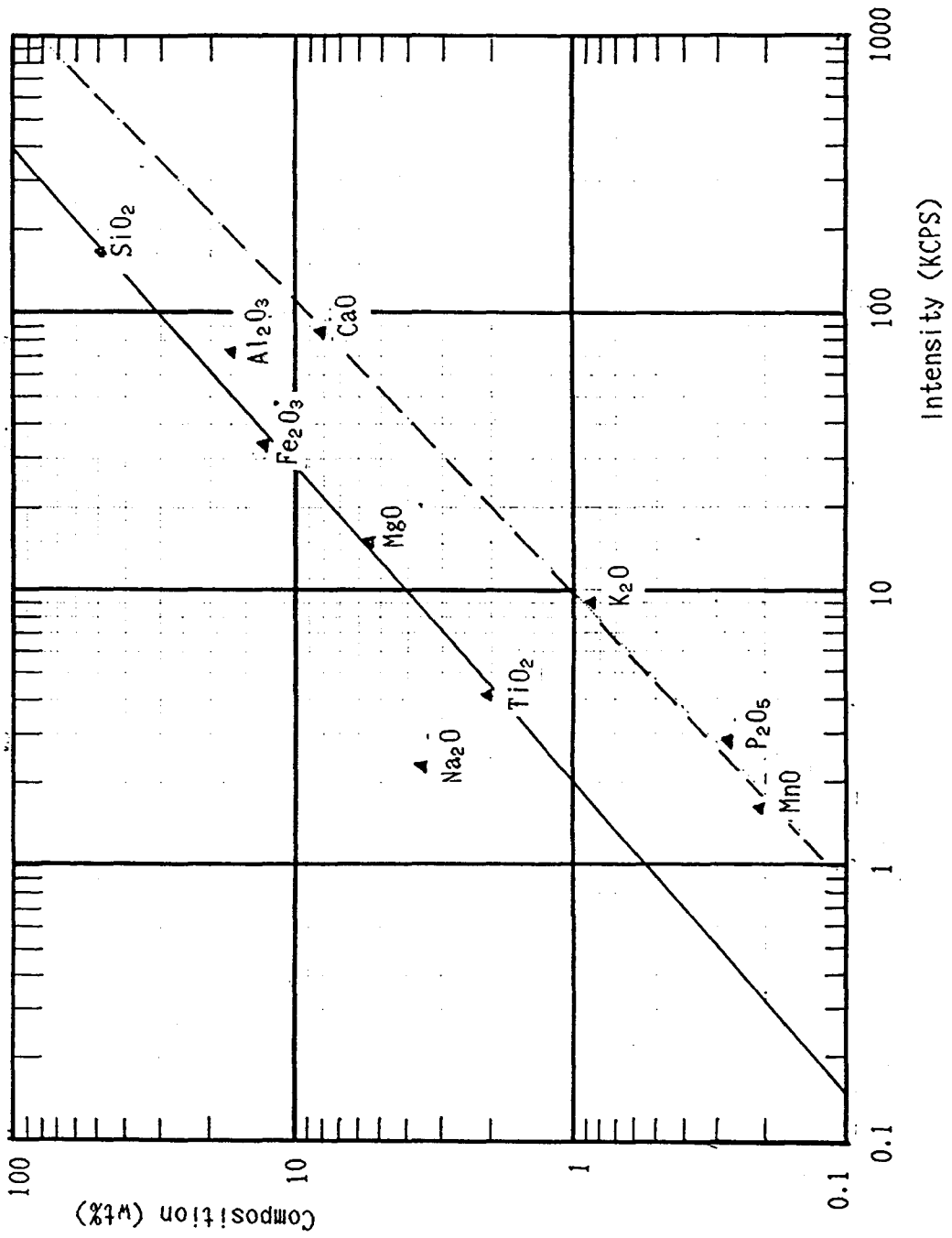


FIG.10 Relation between Composition (wt%) and Intensity for X-ray Fluorescent (KCPS)

FIG. 11은 TABLE 4에의 DATA를 棒graph로 表示하였다.
 FIG. 11에 의하면 IV族의 SiO_2 가 49wt%이고, III B族인 Al_2O_3 가 17wt%이며 Fe_2O_3 는 13wt%로 含有되어 있다. 이 3成分을 合하면 79wt%이다. 그他是 21wt%이 되어있다.

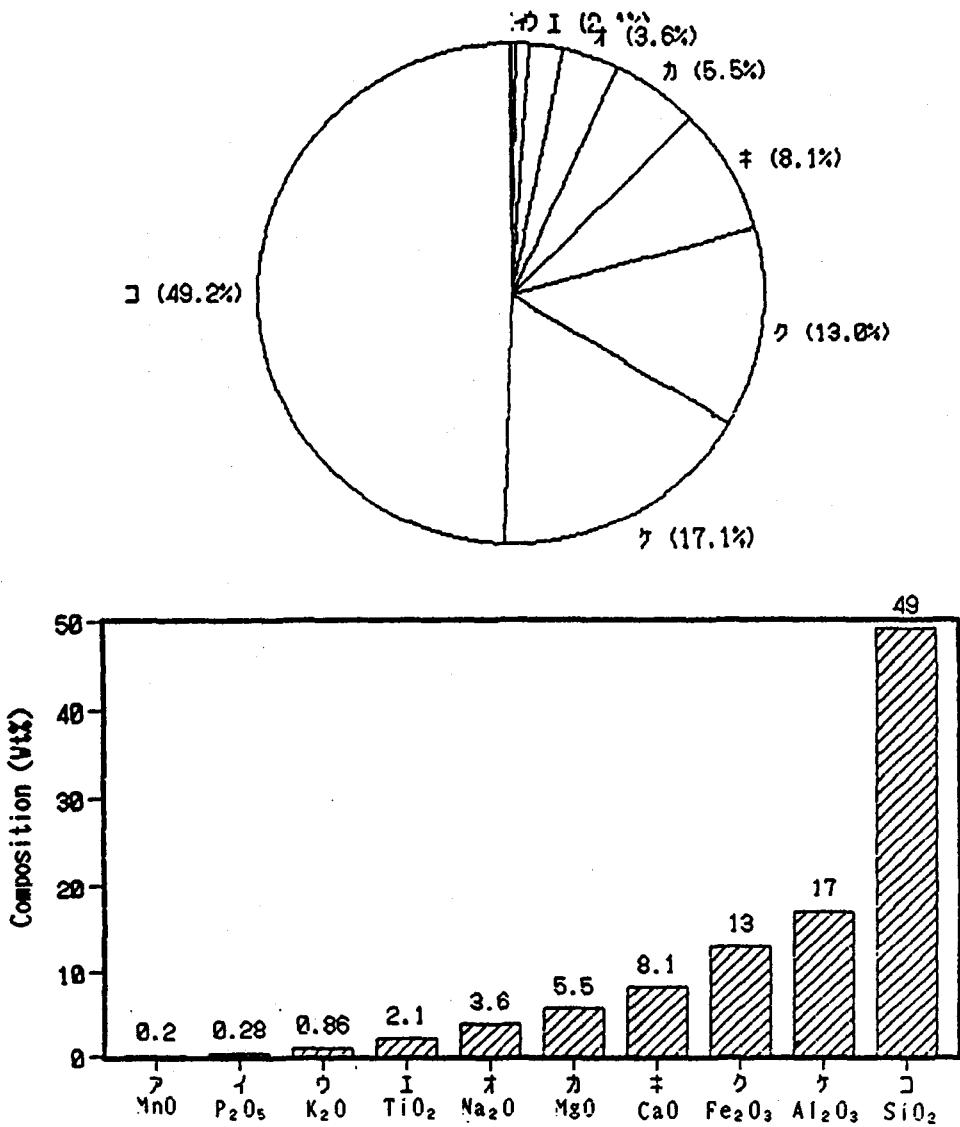


FIG.11 Composition obtained Fundamental Parameter Method for X-ray Fluorescent in Manjang of Twinrock.

6 . 結 論

濟州火山島에 있어서 萬丈窟의 螢光X線分析은 最初의 論文이라고 생각된다. 螢光X線分析에 있어서 Semi-Fundamental Parameter 法을 使用함에 있어서 非破壞的일 뿐만 아니라 早期 分析이 可能하다는 長點을 가지고 있다. 本 實驗에 있어서의 內容을 다음과 같이 要約할 수 있다.

- (a) 化學周期律表로 본다면 3價 및 4價의 元素가 包含되어 있다.
- (b) 金屬元素에는 典型金屬元素와 遷移金屬元素가 있다. 遷移金屬元素에는 Ti (Titanium), Mn (Manganese) 그리고 Fe (鐵) 이 있다. 그他是 典型金屬元素로 되어있다.
- (c) 含有量이 많은것은 SiO_2 (49wt%), Al_2O_3 (17wt%) 그리고 Fe_2O_3 (13wt%) 의 順으로 되어있다.
- (d) 含有量이 적은것은 MnO (0.20wt%), P_2O_5 (0.28wt%) 그리고 K_2O (0.86wt%) 順으로 되어있다.
- (e) 螢光X線強度와 含有量과에 있어서 一定한 傾向과 關係을 알게 되었다.
- (f) 電子顯微鏡寫眞에 의하여 3600倍로 據大를 하여 보니 Si(珪素)의 雙子三角形이 뚜렷하게 알게 되었다.
- (g) 萬丈窟 雙子溶岩石柱의 含有量은 濟州火山島의 平均 分析値와 比較하여 본다면 크나큰 差異가 없다는 것을 알게 되었다.

謝

辭

本 論文의 作成에 있어서 助言하여 주신 韓國洞窟學會會長 地理學博士인 洪始煥教授에게 감사를 드립니다.

萬丈窟의 岩石을 採集하여 주신 金君天氏와 박행배氏 그리고 郵送에 수고를 한 동생 高文玉과 金景植에게 감사를 드린다.

參 考 文 獻

1. Lee., S.M. J. Geol, Soc. Korea 「 Volcanic Rocks in Cheju Island 」 10, pp.25 ~ 36 (1966)
2. 元鍾寬 建國大學校, 理學論集 「濟州島の 形成過程과 火山活動에 관한 研究」 1, pp.7 ~ 48 (1975)
3. 元鍾寬 地質學會誌 「濟州島の 火山岩類에 對한 岩石化學的인 研究」 12, pp.207 ~ 226 (1976)
4. 李文遠 岩石鑛物鑛床學會誌 「韓國, 濟州火山島の 地質」 77, pp.55 ~ 64 (1982)
5. 李文遠 The Science Report of the TOHOKU University 「 Petrology and Geochemistry of JEJU Volcanic Island, Korea 」 Series III pp.177 ~ 256 (1982)
6. 李文遠 地質學會誌 「濟州火山岩類에 含有된 Mafic 捕獲岩」 20, pp.306 ~ 313 (1984)
7. 元鍾寬, 李文遠 李商萬教授頌壽記念論文集 「韓半島에서의 第四紀 火山活動과 火山岩類의 技術」 pp.227 ~ 242 (1986)
8. 元鍾寬, 松田准一, 長尾敬介, 金光浩, 李文遠 The, Journal of the Korea Institute of Mining Geology 「 Palomagnetism and Radiometric Age of Trachytes in Jeju Island, Korea 」 19, pp.25 ~ 33 (1989)
- 9.

10. 大野勝美, 第 19 回 X線分析討論會講演要旨集 p.37 (1982)

FIG.1 Model

11. J.W. Criss Adv, X-ray, Anal **23**,p.93 (1980)

12. 園田司, 赤松信 X線分析의 進歩 「 Fundamental Parameter
法에 의한 Aluminium와 銅合金의 螢光X線分析」 **17**,
p.177 (1986)

13. J.W. Criss, L.S. Birks; Anal, Chem

40, p.1080 (1968)

14. 澤勲 洞窟 「濟州火山島の 岩石成分에 關한 統計學的인 數值
解析」 **14**, pp.42~90 (1987)

15. 金景勲 第 10 次 國內外 韓國科學技術者 綜合學術大會論文集

「 The Statistical on Numerical Analysis for
the Petrogy and Bulk Chemical Composition in
Cheju Volcanic Island」 Ⅲ - Ⅱ pp.874~878(1987)